

Process for continuously removing and recovering complexing compounds from process water.

Patent number: EP0415119

Publication date: 1991-03-06

Inventor: STRATHMANN HEINER PROF DR-ING (DE); BAUER BERND DIPLO CHEM (DE)

Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)

Classification:

- **international:** B01D61/44; C02F1/469; C23C18/16; C25D21/16; B01D61/42; C02F1/469; C23C18/16; C25D21/00; (IPC1-7): B01D61/44; C07C227/40; C23C18/16; C25D21/16

- **european:** B01D61/44B; C02F1/469; C23C18/16B4; C25D21/16

Application number: EP19900114916 19900803

Priority number(s): DE19893929121 19890901

Also published as:

EP0415119 (A)

EP0415119 (B)

DE3929121 (C)

Cited documents:

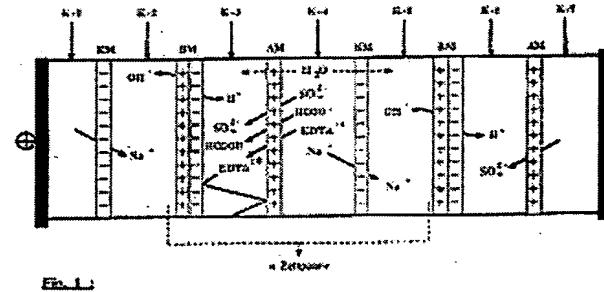
US4549946

JP1102049

[Report a data error](#) [he](#)

Abstract of EP0415119

The invention relates to a process for continuously removing and recovering chelating agents from process waters. For this purpose, the process water containing the chelating agent is passed into an electrodialysis cell which is equipped alternately with bipolar membranes and anion exchange membranes and/or cation exchange membranes and to which a potential difference is applied. The chelating agent is converted into its neutral form by protonation and the protons required for this purpose are produced by electrodialysis via bipolar membranes. The required pH is adjusted by pH-controlled voltage regulation across the bipolar membranes.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 90114916.1

⑬ Int. Cl. 5: C23C 18/16, C25D 21/16,
C07C 227/40

⑭ Anmeldetag: 03.08.90

⑮ Priorität: 01.09.89 DE 3929121

⑯ Anmelder: FhG
FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
W-8000 München 19(DE)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

⑰ Erfinder: Strathmann, Heiner, Prof., Dr.-Ing.
Milanweg 15
W-7400 Tübingen 1(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI

⑮ Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung und Gewinnung von Chelatbildungsmitteln aus Prozeßwässern.

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung und Gewinnung von Chelatbildungsmitteln aus Prozeßwässern. Dazu wird das das Chelatbildungsmittel enthaltende Prozeßwasser in eine Elektrodialyse-Zelle geleitet, die abwechselnd mit bipolaren Membranen und Anionenaustauschermembranen und/oder Kationenaustauschermembranen ausgerüstet ist und an die eine Potentialdifferenz angelegt ist. Das Chelatbildungsmittel wird durch Protonierung in seine ladungsneutrale Form übergeführt, und die hierfür erforderlichen Protonen werden über bipolare Membranen durch Elektrodialyse erzeugt. Der erforderliche pH-Wert wird durch eine pH-gesteuerte Spannungsregelung über die bipolaren Membranen justiert.

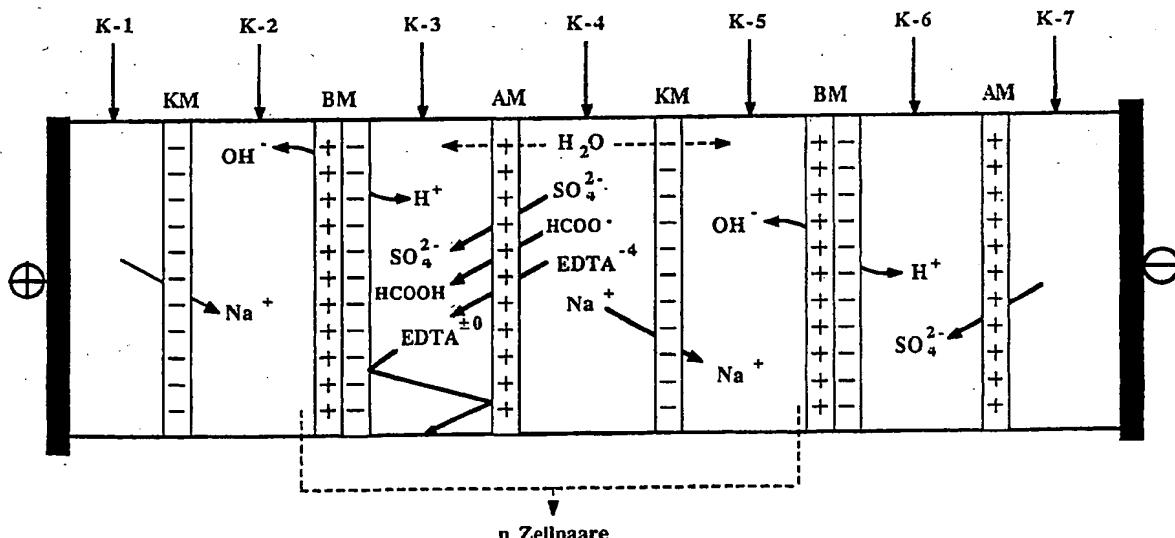


Fig. 1:

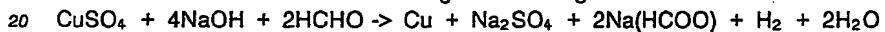
**VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN ENTFERNUNG UND GEWINNUNG VON CHELATBILDUNGSMITTELN
AUS PROZESSWÄSSERN**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung und Gewinnung von Chelatbildungsmitteln aus Prozeßwässern sowie Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrens.

Bei zahlreichen chemischen Prozessen werden Chelatbildungsmittel eingesetzt, um Metallionen zu komplexieren, so z.B. in der Galvanik, in der Analytik, in der Synthese wie bei der anionischen Polymerisation oder bei stromlosen Metallbeschichtungsvorgängen, wie z.B. der stromlosen Kupferbeschichtung. Bei all diesen Prozessen wird das Chelatbildungsmittel chemisch nicht verändert und deshalb während des Prozesses nicht verbraucht. Aus wirtschaftlichen und aus umweltrelevanten Gründen ist man deshalb bestrebt, diese Chelatbildungsmittel aus den Prozeßwässern zu entfernen und zurückzugewinnen.

So muß z.B. bei der Herstellung von Leiterplatten sehr häufig auf eine chemische Reaktion zur Kupferabscheidung zurückgegriffen werden. Als wichtigste Inhaltsstoffe dieser sogenannten stromlosen Kupferbeschichtungsbäder sind neben einem Kupfersalz, wie z.B. Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupfernitrat oder Kupferacetat, vor allem ein Reduktionsmittel, wie z.B. Formaldehyd, Glycolaldehyd oder Glyoxal und ein Komplexbildner, bevorzugt ein Chelatbildungsmittel wie z.B. Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Iminodessigsäure oder Cyclohexandiamintetraessigsäure. Da die Wirksamkeit des Reduktionsmittel in der Regel bei hohen pH-Werten deutlich verbessert ist, muß mit sehr hohen Konzentrationen an Komplexbildnern gearbeitet werden, um die Ausfällung von Metallhydroxid, z.B. Kupferhydroxid, zu vermeiden.

Während der normalen stromlosen Kupferabscheidung läuft z.B. mit Kupfersulfat und mit Formaldehyd als Reduktionsmittel im Beschichtungsbad die folgende Reaktion ab:



Neben dem raschen Verbrauch an Kupfersulfat, Formaldehyd und Natronlauge wird im vorliegenden Fall die Qualität der Kupferabscheidung durch die dazu parallel gehende Anreicherung des Beschichtungsbades mit Natriumsulfat und mit Natriumformiat negativ beeinflußt. Analoges gilt für Kupferbeschichtungsbäder, die als Gegenionen für die Kupferionen Nitrat-, Chlorid- oder Acetationen und als Reduktionsmittel Glycolaldehyd oder Glyoxal enthalten. Der daraus resultierenden Verkürzung der Bad-Standzeiten wird durch eine kontinuierliche Entsorgung der Produktstoffe bei gleichzeitiger Zudosierung der Verbrauchsstoffe entgegengewirkt. So ist z.B. aus der DE-PS-3022962 bekannt, chemische Verkupferungslösungen dadurch zu regenerieren, daß die Gegenionen für die Kupferionen und die Ionen, die durch die Oxidation der Reduktionsmittel entstanden sind und die den Beschichtungsvorgang inhibieren, durch Elektrodialyse entfernt werden. Diese Verfahren konnten sich in der Technik jedoch nicht durchsetzen, da sie entweder keinen "steady-state" über lange Versuchsperioden erzielten, oder weil das zur Verfügung stehende Material keine ausreichenden Standzeiten gegenüber dem aggressiven Medium des Kupferbades aufweist. So scheitert beispielweise die direkte elektrodialytische Abtrennung der produzierten Inhibitoren an der mangelhaften Alkalibeständigkeit der kommerziell zur Verfügung stehenden Anionenaustauschermembranen.

Aus der EP 0015737 A1 ist ein Verfahren zur elektrodialytischen Regenerierung von verbrauchten Bädern für die stromlose Kupferbeschichtung bekannt, bei welchem die störenden Anionen durch eine anionenselektive Membran in den Anodenraum abwandern und verbrauchte OH⁻-Ionen über eine zweite anionenselektive Membran aus dem Kathodenraum nachgeführt werden, um den erforderlichen hohen pH-Wert wieder einzustellen. Dieses Verfahren scheitert jedoch an der mangelnden Langzeitstabilität kommerzieller Ionenaustauschermembranen. Da bei diesem Verfahren der direkte Kontakt der Membranen mit den Badinhaltstoffen erforderlich ist, erfolgt eine Degradation der Membranen infolge des hohen pH-Wertes und des vorhandenen Formaldehyds. Ferner können die sich bei der Zerstörung der Membranen gebildeten Nebenprodukte negativ auf den Beschichtungsprozeß auswirken. Zusätzlich wird eine große Menge an EDTA⁴⁻ ausgetragen, welches bei pH-Werten >11.5 ein sehr hohes Ionenpotential besitzt. Dieses gelangt schließlich über den Konzentrationskreislauf in das Abwasser und muß im Bad als Verbrauchstoff nachdosiert werden.

Im technischen Prozeß müssen stromlose Kupferbeschichtungsbäder mit einem kontinuierlichen Überlauf betrieben werden, der die Volumenvergrößerung infolge einer Nachdosierung der Edukte gerade ausgleicht. Da die beschichteten Leiterplatten nach der Entnahme aus dem Bad mit vollentsalztem Wasser gereinigt werden, kann dieses Spülwasser mit der Lösung des Überlaufes vereinigt werden. Es resultieren somit Lösungen, die neben den Gegenionen für die Kupferionen und den oxidierten Reduktionsmitteln noch Spuren der Reduktionsmittel und vor allem große Mengen an Chelatbildungsmitteln und an Kupfer-Chelatkomplexen enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen und insbesondere wegen der Entsorgungsprobleme

ergibt sich dadurch die Forderung nach einer völligen Abtrennung aller umweltrelevanten Komponenten. Da sich Kupfer elektrolytisch unter gleichzeitiger Oxidation des Reduktionsmittels entfernen läßt, entstehen wesentliche Entsorgungsprobleme bei der Abtrennung der Chelatbildungsmittel.

Aus der DE-AS 2115687 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Aufbereitung von Waschwässern der stromlosen Metallabscheidung durch Elektrodialyse bekannt. Dabei erfolgt eine Aufkonzentrierung der zurückzugewinnenden Ionen mittels einer Elektrodialyse-Zelle mit anionen- und kationendurchlässigen Membranen, wobei die Elektrolytwaschströme im Kreislauf geführt werden und die Spannung so eingestellt werden kann, daß eine Membranpolarisation vorliegt. Die direkte Durchströmung des Konzentrationskreislaufes der ersten Elektrodialyse-Stufe mit der unbehandelten Lösung des Bades führt jedoch zu einer stark eingeschränkten Membranstabilität, besonders der Anionenaustauschermembranen. Ferner ist mit diesem Verfahren eine Abtrennung von Chelatbildungsmitteln, wie z.B. von EDTA, unmöglich, da hierfür die Lösung zunächst auf einen pH-Wert von ca. 1.7 eingestellt werden müßte.

Chelatbildungsmittelhaltige Lösungen werden z.B. durch Zersetzung der Chelatbildungsmittel entsorgt. Diese Zersetzung kann durch chemische oder durch anodische Oxidation erfolgen. Diese Verfahren sind jedoch mit hohen Kosten für die eingesetzten Chemikalien oder mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Ferner ist es technisch nur schwer möglich, diese Reaktionen so zu führen, daß bezüglich ihrer Auswirkungen auf die Umwelt ausschließlich unbedenkliche und nicht-toxische Zersetzungprodukte gebildet werden. Dies wird insbesondere dann relevant, wenn unter den vom Gesetzgeber vorgegebenen Emissionsraten Chelatbildungsmittel, z.B. EDTA, ins Abwasser geleitet werden sollen.

Als weiterer Nachteil dieser Zersetzungreaktionen ist jedoch auch der laufende Verbrauch an Chelatbildungsmittel zu nennen. Da die Chelatbildungsmittel z.B. bei den Beschichtungsprozessen oder in der Analytik ausschließlich als Komplexbildner wirken und somit nicht verbraucht werden, ist in jedem Fall ein Recycling der Chelatbildungsmittel wünschenswert. Dieses Recycling wird durch die Abtrennung der ladungsneutralen Chelatbildungsmittel erreicht. Dazu wird durch eine Elektrolyse im alkalischen Bereich, z.B. bei pH-Werten um 13, das komplexierte Metall, z.B. Kupfer, aus der Lösung abgeschieden und gleichzeitig das Chelatbildungsmittel, z.B. EDTA, aus dem Komplex freigesetzt. Im Falle der stromlosen Beschichtungsbäder, wie z.B. bei der Kupferbeschichtung, wird in einer zweiten Reaktion das Reduktionsmittel oxidiert, z.B. Formaldehyd zu Ameisensäure. Dann muß durch Zugabe von starken Mineralsäuren, z.B. durch Schwefelsäure, der pH-Wert der Lösung in den Bereich des Isoelektrischen Punktes gesenkt werden, damit sich das ladungsneutrale Chelatbildungsmittel bilden kann, welches dann mit Hilfe üblicher Trennverfahren isoliert werden kann. So muß z.B. im Falle des EDTA als Chelatbildungsmittel der pH-Wert der Lösung auf 1.7 eingestellt werden, um das ladungsneutrale EDTA durch Kristallisation abtrennen zu können. Der Überstand mit einem EDTA-Gehalt von bis zu 1500 ppm wird abgetrennt, mit Natronlauge neutralisiert und einer Eindampfanlage zugeführt. Das dabei erhaltene Neutralsalz enthält im Falle von Sulfationen als Gegenionen für die Metallionen vorwiegend Natriumsulfat aus dem Fällungs- und Neutralisationsschritt und nur etwa 2% Na₂EDTA. Dieser geringe Anteil an Komplexbildner macht jedoch eine Deklaration und Deponierung als Sondermüll notwendig.

Aufgabe dieser Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Chelatbildungsmittel ohne Verwendung weiterer Hilfsstoffe quantitativ und kontinuierlich aus Prozeßwässern entfernt und gewonnen werden können, und mit dem eine Einleitung dieser Prozeßwässer ohne weitere Erhöhung der Salzfracht direkt ins Abwasser realisierbar wird bzw. eine Rückführung in den Prozeß ermöglicht wird. Ferner ist es Aufgabe dieser Erfindung, Vorrichtungen zur Verfügung zu stellen, mit denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß man das das Chelatbildungsmittel enthaltende Prozeßwasser in eine Elektrodialyse-Zelle (EDZ1) leitet, an die eine Potentialdifferenz angelegt ist und die abwechselnd mit bipolaren Membranen und Anionenaustauschermembranen und/oder Kationenaustauschermembranen ausgerüstet ist und deren Anodenraum durch eine Kationen- und deren Kathodenraum durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt wird, daß das Chelatbildungsmittel in der Elektrodialyse-Zelle (EDZ1) in seine ladungsneutrale, protonierte Form übergeführt wird, daß die hierfür erforderlichen Protonen über bipolare Membranen mittels Elektrodialyse erzeugt werden, und daß der pH-Wert durch eine pH-gesteuerte Spannungsregelung über die bipolaren Membranen justiert wird.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Chelatbildungsmittel wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitritotriessigsäure (NTA), Iminodiessigsäure, Cyclohexandiamintetraessigsäure oder andere aus Prozeßwässern entfernt werden. Ferner können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Einschränkung der Allgemeinheit Chelatbildungsmittel aus Prozeßwässern der stromlosen Metallbeschichtung, der Galvanik, der Analytik, der Synthese, wie etwa der anionischen Polymerisation, oder anderen entfernt werden. Ganz besonders gut eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung und Gewinnung von Chelatbildungsmitteln aus Bädern der

stromlosen Kupferbeschichtung.

Der große Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die für die Überführung der Chelatbildungsmittel in die ladungsfreie Form benötigten Protonen nicht über Mineralsäuren und damit verbunden mit einer Zugabe von zusätzlichen Anionen zugefügt werden, sondern über eine elektrodialytische Wasserspaltung mittels bipolaren Membranen, wobei der jeweils erforderliche pH-Wert für die Protonierung durch eine pH-gesteuerte Spannungsregelung über die bipolaren Membranen eingestellt und damit eine pH-Drift vermieden wird, so daß das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich bei optimalen pH-Werten durchgeführt werden kann.

In den Figuren 1 bis 3 sind die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlichen 10 Bestandteile der hierfür entwickelten Elektrodialyse-Zellen EDZ1 dargestellt, sowie, ohne Einschränkung der Allgemeinheit, die Reaktionen in den einzelnen Kammern am Beispiel von Kupferbeschichtungsbädern, die mit Kupfersulfat, EDTA als Chelatbildungsmittel, Formaldehyd als Reduktionsmittel und Natronlauge als Base arbeiten.

Die Elektrodialyse-Zelle gemäß Figur 1 enthält die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), 15 bipolaren Membranen (BM), Anionenaustauschermembranen (AM), Kationenaustauschermembranen (KM) und Kammern (K₁), wobei die anionenselektive Schicht der bipolaren Membranen der Anode zugewandt ist und n Werte von 1 bis 100 bedeuten.

A-K₁-KM-K₂-(BM-K₃-AM-K₄-KM-K₅-)_n BM-K₆-AM-K₇-K

Die Kammer K₁ bildet den Anodenraum und wird kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt, die Kammer K₂ anodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine bipolare Membran, die Kammer K₆ anodenseitig durch eine bipolare Membran und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran. Die Kammer K₇ bildet den Kathodenraum und wird anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt. Die Kammern K₃, K₄ und K₅ bilden eine Einheit, die 25 n-mal aneinander gereiht vorhanden ist, wobei n die Werte von 1 bis 100 einnehmen kann, bevorzugt die Werte 2 bis 10. Die Kammer K₃ ist anodenseitig durch eine bipolare Membran und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt, die Kammer K₄ anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran, die Kammer K₅ anodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine bipolare Membran.

Die Elektrodialyse-Zelle gemäß Figur 2 enthält die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), 30 bipolaren Membranen (BM), Anionenaustauschermembran (AM), Kationenaustauschermembranen (KM) und Kammern (K₁), wobei die anionenselektive Schicht der bipolaren Membranen der Anode zugewandt ist und n Werte von 1 bis 100 bedeuten.

A-K₁-KM-K₂-(BM-K₃-KM-K₄-)_n BM-K₅-AM-K₆-K

Die Kammer K₁ bildet den Anodenraum und wird kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt, die Kammer K₂ anodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine bipolare Membran, die Kammer K₅ anodenseitig durch eine bipolare Membran und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran. Die Kammer K₆ bildet den Kathodenraum und wird anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt. Die Kammern K₃ und K₄ bilden eine Einheit, die 40 n-mal aneinander gereiht vorhanden ist, wobei n die Werte von 1 bis 100 einnehmen kann, bevorzugt die Werte 2 bis 10. Die Kammer K₃ ist anodenseitig durch eine bipolare Membran und kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt, die Kammer K₄ anodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine bipolare Membran.

Die Elektrodialyse-Zelle gemäß Figur 3 enthält die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), 45 bipolaren Membranen (BM), Anionenaustauschermembranen (AM), Kationenaustauschermembran (KM) und Kammern (K₁), wobei die anionenselektive Schicht der bipolaren Membranen der Anode zugewandt ist und n Werte von 1 bis 100 bedeuten.

A-K₁-KM-K₂-(BM-K₃-AM-K₄-)_n BM-K₅-AM-K₆-K

Die Kammer K₁ bildet den Anodenraum und wird kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran begrenzt, die Kammer K₂ anodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine bipolare Membran, die Kammer K₅ anodenseitig durch eine bipolare Membran und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran. Die Kammer K₆ bildet den Kathodenraum und wird anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt. Die Kammern K₃ und K₄ bilden eine Einheit, die 50 n-mal aneinander gereiht vorhanden ist, wobei n die Werte von 1 bis 100 einnehmen kann, bevorzugt die Werte 2 bis 10. Die Kammer K₃ ist anodenseitig durch eine bipolare Membran und kathodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt, die Kammer K₄ anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine bipolare Membran.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand von 3 Ausführungsformen unter Bezugnahme der Figuren 1 bis 3 näher beschrieben.

Eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht wie folgt aus. Nachdem aus dem Prozeßwasser gegebenenfalls durch Elektrolyse diejenigen Metallionen, die mit dem Chelatbildungsmittel einen Komplex bilden können, entfernt wurden, wird das gegebenenfalls alkalisch eingestellte Prozeßwasser in die Kammern K₄ der Elektrodialyse-Zelle EDZ1 gemäß Figur 1 geleitet. Nach Anlegen einer elektrischen Gleichspannung wandern die Anionen und mit diesen die deprotonierten bzw. als Anionen vorliegenden Chelatbildungsmittel durch die Anionenaustauschermembranen in die Kammern K₃ und die Kationen durch die Kationenaustauschermembranen in die Kammern K₅. Aufgrund des angelegten elektrischen Gleichfeldes wird über die bipolaren Membranen eine elektrodialytische Wasserspaltung bewirkt und aus den bipolaren Membranen werden Protonen in die Kammern K₃ und in die Kammer K₆ und Hydroxidionen in die Kammern K₅ und in die Kammer K₂ geliefert. In der Kammer K₃ erfolgt durch die Protonen der elektrodialytischen Wasserspaltung die Protonierung des Chelatbildungsmittels. Durch Einstellung eines pH-Wertes in der Kammer K₃ in die Nähe des Neutralpunktes bzw. des isoelektrischen Punktes des Chelatbildungsmittels wird erreicht, daß das Chelatbildungsmittel in seine ladungsneutrale Form übergeführt wird. Aus den Kammern K₃ kann nun eine Flüssigkeit (Suspension, Lösung oder Emulsion) entnommen werden, die das Chelatbildungsmittel in seiner ladungsneutralen Form enthält. Aus dieser Flüssigkeit kann dann das Chelatbildungsmittel mit Hilfe üblicher Trennverfahren, wie z.B. durch Filtration, Destillation, fraktionierte Kristallisation oder andere, gewonnen werden. Aus den Kammern K₄ wird gereinigtes Prozeßwasser entnommen, das entweder dem Abwasser zugeführt oder einer weiteren Reinigung unterzogen oder in den Prozeß rückgeführt werden kann.

Am Beispiel der Abtrennung von EDTA aus verbrauchten Bädern der Kupferbeschichtung, mit Kupfersulfat als eingesetztem Kupfersalz, Formaldehyd als Reduktionsmittel und Natronlauge als Base, laufen in den Kammern der Elektrodialyse-Zelle gemäß Figur 1 folgende Reaktionen ab. Nach dem aus dem verbrauchten Bad gegebenenfalls durch Elektrolyse Kupferionen bei einem pH-Wert von 12.5 bis 13 entfernt und nicht verbrauchter Formaldehyd zu Ameisensäure oxidiert wurde, zeigt die Badflüssigkeit einen pH-Wert von 12.5 bis 13 und enthält neben Wasser noch Sulfat-, Formiat-, Natrium- und EDTA-Ionen. Vergleiche hierzu auch die Reaktionsgleichung von Seite 2. Nachdem diese Flüssigkeit in die Kammern K₄ der Elektrodialyse-Zelle EDZ1 geleitet wurde, wandern, nach Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes, die Sulfat-, die Formiat- und die EDTA-Ionen durch die Anionenaustauschermembranen in die Kammern K₃, die Natriumionen durch die Kationenaustauschermembranen in die Kammern K₅. In den Kammern K₃ werden bei entsprechenden pH-Werten die Formiationen zu Ameisensäure protoniert und das EDTA in seine ladungsneutrale Form übergeführt. Bei pH-Werten ab 3.3 wird eine beginnende Kristallisation des ladungsneutralen EDTA sichtbar, wobei der EDTA-Gehalt der überstehenden Lösung erst bei einem pH-Wert von 1.7 sein Minimum erreicht. In den Kammern K₅ wird aus den Natriumionen der Kammern K₄ und den Hydroxidionen aus den bipolaren Membranen Natronlauge gebildet. Die Kammer K₁ enthält als Anolyt Natriumsulfat oder Natronlauge, die Kammer K₇ als Katholyt Natriumsulfat oder Schwefelsäure. Durch die Kationenaustauschermembran wandern aus der Kammer K₁ Natriumionen in die Kammer K₂ und bilden mit den Hydroxidionen aus der bipolaren Membran Natronlauge. Durch die Anionenaustauschermembran wandern aus der Kammer K₇ Sulfationen in die Kammer K₆ und bilden mit den Protonen aus der bipolaren Membran Schwefelsäure. Aus der Kammer K₄ wird gereinigtes Prozeßwasser entnommen und aus der Kammer K₃ eine Suspension, aus der durch Filtration reines EDTA isoliert werden kann. Aus den Kammern K₂ und K₅ kann reine Natronlauge gewonnen werden und aus der Kammer K₆ reine Schwefelsäure, die im Kreislauf den Kammern K₁ und K₇ wieder zugeführt werden können. Somit ist eine kontinuierliche Aufarbeitung möglich.

Eine zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht wie folgt aus. Nachdem aus dem Prozeßwasser gegebenenfalls durch Elektrolyse diejenigen Metallionen, die mit dem Chelatbildungsmittel einen Komplex bilden können, entfernt wurden, wird das gegebenenfalls alkalisch eingestellte Prozeßwasser in die Kammern K₃ der Elektrodialyse-Zelle EDZ1 gemäß Figur 2 geleitet. Nach Anlegen einer elektrischen Gleichspannung wandern die Kationen durch die Kationenaustauschermembranen in die Kammern K₄. Aufgrund des angelegten elektrischen Gleichfeldes wird über die bipolaren Membranen eine elektrodialytische Wasserspaltung bewirkt und aus den bipolaren Membranen werden Protonen in die Kammern K₃ und in die Kammer K₅ und Hydroxidionen in die Kammern K₄ und in die Kammer K₂ geliefert. In der Kammer K₃ erfolgt durch die Protonen der elektrodialytischen Wasserspaltung die Protonierung des Chelatbildungsmittels. Durch Einstellung eines pH-Wertes in der Kammer K₃ in die Nähe des Neutralpunktes bzw. des isoelektrischen Punktes des Chelatbildungsmittels wird erreicht, daß das Chelatbildungsmittel in seine ladungsneutrale Form übergeführt wird. Aus den Kammern K₃ kann nun eine Flüssigkeit (Suspension, Lösung oder Emulsion) entnommen werden, die das Chelatbildungsmittel in seiner ladungsneutralen Form enthält. Aus dieser Flüssigkeit kann dann das Chelatbildungsmittel mit Hilfe üblicher Trennverfahren, wie z.B. durch Filtration, Destillation, fraktionierte Kristallisation oder andere, gewonnen

werden.

Am Beispiel der Abtrennung von EDTA aus verbrauchten Bädern der Kupferbeschichtung, mit Kupfersulfat als eingesetztem Kupfersalz, Formaldehyd als Reduktionsmittel und Natronlauge als Base, laufen in den Kammern der Elektrodialyse-Zelle gemäß Figur 2 folgende Reaktionen ab. Nach dem aus dem

5 verbrauchten Bad eventuell durch Elektrolyse Kupferionen bei einem pH-Wert von 12.5 bis 13 entfernt und nicht verbrauchter Formaldehyd zu Ameisensäure oxidiert wurde, zeigt die Badflüssigkeit einen pH-Wert von 12.5 bis 13 und enthält neben Wasser noch Sulfat-, Formiat-, Natrium- und EDTA-Ionen. Vergleiche hierzu auch die Reaktionsgleichung von Seite 2. Nachdem diese Flüssigkeit in die Kammern K₃ der Elektrodialyse-Zelle EDZ1 geleitet wurde, wandern, nach Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes, die 10 Natriumionen durch die Kationenaustauschermembranen in die Kammern K₄. In den Kammern K₃ werden bei entsprechenden pH-Werten die Formiationen zu Ameisensäure protoniert und das EDTA in seine ladungsneutrale Form übergeführt. Bei pH-Werten ab 3.3 wird eine beginnende Kristallisation des ladungsneutralen EDTA sichtbar, wobei der EDTA-Gehalt der überstehenden Lösung erst bei einem pH-Wert von 1.7 sein Minimum erreicht.

15 In den Kammern K₄ wird aus den Natriumionen der Kammern K₃ und den Hydroxidionen aus den bipolaren Membranen Natronlauge gebildet. Die Kammer K₁ enthält als Anolyt Natriumsulfat oder Natronlauge, die Kammer K₆ als Katholyt Natriumsulfat oder Schwefelsäure. Durch die Kationenaustauschermembran wandern aus der Kammer K₁ Natriumionen in die Kammer K₂ und bilden mit den Hydroxidionen aus der bipolaren Membran Natronlauge. Durch die Anionenaustauschermembran wandern aus der Kammer K₆ 20 Sulfationen in die Kammer K₅ und bilden mit den Protonen aus der bipolaren Membran Schwefelsäure. Aus der Kammer K₃ wird eine Suspension entnommen, aus der durch Filtration reines EDTA isoliert werden kann. Aus den Kammern K₂ und K₄ kann reine Natronlauge gewonnen werden und aus der Kammer K₅ reine Schwefelsäure, die im Kreislauf den Kammern K₁ und K₆ wieder zugeführt werden können. Somit ist eine kontinuierliche Aufarbeitung möglich.

25 Eine dritte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht wie folgt aus. Nachdem aus dem Prozeßwasser gegebenenfalls durch Elektrolyse diejenigen Metallionen, die mit dem Chelatbildungsmittel einen Komplex bilden können, entfernt wurden, wird das gegebenenfalls alkalisch eingestellte Prozeßwasser in die Kammern K₄ der Elektrodialyse-Zelle EDZ1 gemäß Figur 3 geleitet. Nach Anlegen einer elektrischen Gleichspannung wandern die Anionen und mit diesen die deprotonierten bzw. als Anionen vorliegenden 30 Chelatbildungsmittel durch die Anionenaustauschermembranen in die Kammern K₃. Aufgrund des angelegten elektrischen Gleichfeldes wird über die bipolaren Membranen eine elektrodialytische Wasserspaltung bewirkt und aus den bipolaren Membranen werden Protonen in die Kammern K₃ und in die Kammer K₅ und Hydroxidionen in die Kammern K₄ und in die Kammer K₂ geliefert. In der Kammer K₃ erfolgt durch die Protonen der elektrodialytischen Wasserspaltung die Protonierung des Chelatbildungsmittels. Durch Einstellung eines pH-Wertes in der Kammer K₃ in die Nähe des Neutralpunktes bzw. des isoelektrischen Punktes des Chelatbildungsmittels wird erreicht, daß das Chelatbildungsmittel in seine ladungsneutrale Form übergeführt wird. Aus den Kammern K₃ kann nun eine Flüssigkeit (Suspension, Lösung oder Emulsion) 35 entnommen werden, die das Chelatbildungsmittel in seiner ladungsneutralen Form enthält. Aus dieser Flüssigkeit kann dann das Chelatbildungsmittel mit Hilfe üblicher Trennverfahren, wie z.B. durch Filtration, 40 Destillation, fraktionierte Kristallisation oder andere, gewonnen werden. Aus den Kammern K₄ wird gereinigtes Prozeßwasser entnommen, das entweder dem Abwasser zugeführt oder einer weiteren Reinigung unterzogen oder in den Prozeß rückgeführt werden kann.

Am Beispiel der Abtrennung von EDTA aus verbrauchten Bädern der Kupferbeschichtung, mit Kupfersulfat als eingesetztem Kupfersalz, Formaldehyd als Reduktionsmittel und Natronlauge als Base, laufen in den Kammern der Elektrodialyse-Zelle gemäß Figur 3 folgende Reaktionen ab. Nach dem aus dem verbrauchten Bad eventuell durch Elektrolyse Kupferionen bei einem pH-Wert von 12.5 bis 13 entfernt und nicht verbrauchter Formaldehyd zu Ameisensäure oxidiert wurde, zeigt die Badflüssigkeit einen pH-Wert von 12.5 bis 13 und enthält neben Wasser noch Sulfat-, Formiat-, Natrium- und EDTA-Ionen. Vergleiche hierzu auch die Reaktionsgleichung von Seite 2. Nachdem diese Flüssigkeit in die Kammern K₄ der Elektrodialyse-Zelle EDZ1 geleitet wurde, wandern, nach Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes, die 45 Sulfat-, Formiat- und die EDTA-Anionen durch die Anionenaustauschermembranen in die Kammern K₃. In diesen werden bei entsprechenden pH-Werten die Formiationen zu Ameisensäure protoniert und das EDTA in seine ladungsneutrale Form übergeführt. Bei pH-Werten ab 3.3 wird eine beginnende Kristallisation des ladungsneutralen EDTA sichtbar, wobei der EDTA-Gehalt der überstehenden Lösung erst bei einem pH- 50 Wert von 1.7 sein Minimum erreicht. In den Kammern K₄ wird aus den Natriumionen und den Hydroxidionen aus den bipolaren Membranen Natronlauge gebildet. Die Kammer K₁ enthält als Anolyt Natriumsulfat oder Natronlauge, die Kammer K₆ als Katholyt Natriumsulfat oder Schwefelsäure. Durch die Kationenaustauschermembran wandern aus der Kammer K₁ Natriumionen in die Kammer K₂ und bilden mit den

Hydroxidionen aus der bipolaren Membran Natronlauge. Durch die Anionenaustauschermembran wandern aus der Kammer K₅ Sulfationen in die Kammer K₃ und bilden mit den Protonen aus der bipolaren Membran Schwefelsäure. Aus der Kammer K₃ wird eine Suspension entnommen, aus der durch Filtration reines EDTA isoliert werden kann. Aus der Kammern K₂ kann reine Natronlauge gewonnen werden und aus der

5 Kammer K₅ reine Schwefelsäure, die im Kreislauf den Kammern K₁ und K₅ wieder zugeführt werden können. Somit ist eine kontinuierliche Aufarbeitung möglich.

Um ein sich selbst regelndes System zu erhalten und um damit eine kontinuierliche Entsorgung und Gewinnung der Chelatbildungsmittel durchführen zu können, ist ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens die pH-Justierung in den Kammern K₃ der Elektrodialyse-Zellen EDZ1 gemäß den

10 Figuren 1 bis 3 durch eine pH-gesteuerte Spannungsregelung über die bipolaren Membranen. Dazu wird in den Kammern K₃ der Elektrodialyse-Zellen EDZ1 der Figuren 1 bis 3 die Elektrode eines pH-Meßgerätes placiert, und dieses pH-Meßgerät an einen Rechner angeschlossen, welcher einen Spannungsgeregler steuert. So wird in Abhängigkeit vom pH-Wert in den Kammern K₃ die an die Elektrodialyse-Zelle EDZ1 angelegte

15 Potentialdifferenz gesteuert und damit über die bipolaren Membranen der pH-Wert in den Kammern K₃ geregelt.

In Abhängigkeit von den zu entfernenden Chelatbildungsmitteln kann somit jeweils der optimale pH-Wert für die Überführung des Chelatbildungsmittels in die ladungsneutrale Form eingestellt werden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden hierbei pH-Werte in der Nähe des Neutralpunktes bzw. des isoelektrischen Punktes bevorzugt.

20 Figur 4 zeigt eine Anordnung dieser Spannungsregelung, wobei (1) das pH-Meßgerät, (2) den Rechner, (3) den Spannungsgeregler, (4) die Elektrodialyse-Zelle und (5) die Spülbehälter für die Kammern der Elektrodialyse-Zelle darstellt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Elektrodialyse-Zellen EDZ1 ohne Einschränkung der Allgemeinheit mit Stromdichten von 1 bis 150 mA/cm², bevorzugt mit 2 bis 20 mA/cm² betrieben.

25 Bei den Elektrodialyse-Zellen EDZ1 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können handelsübliche Kationen- und Anionenaustauschermembranen verwendet werden. Beispiele für Kationenaustauschermembranen sind NEOSEPTA[®] CL-25 T, NEOSEPTA[®] CMS (Tokuyama Soda Co., Japan) und SELEMION[®] CMV (Asahi Glass Co., Japan). Beispiele für Anionenaustauschermembranen sind NEOSEPTA[®] TA[®] ACH-45 T, NEOSEPTA[®] AMS, SELEMION[®] AMV, SELEMION[®] AMP und SELEMION[®] AMF. Bei den Elektrodialyse-Zellen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Anodenraum durch eine Kationenaustauschermembran und der Kathodenraum durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden hierfür bevorzugt Austauschermembranen vom Typ Neosepta[®] CMX und AMX der Firma Tokuyama Soda Co., Japan, verwendet. Ohne Einschränkung der

30 Allgemeinheit werden für den Zellstapel bevorzugt Anionenaustauschermembranen vom Typ NEOSEPTA[®] ACM, NEOSEPTA[®] AFN oder NEOSEPTA[®] AM-3 verwendet und Kationenaustauschermembranen vom Typ NEOSEPTA[®] CMS oder NEOSEPTA[®] CM-2.

35 Bei den NEOSEPTA[®]-Membranen der Firma Tokuyama Soda Co., Japan, handelt es sich um mikroheterogene Ionen austauschermembranen vom Typ Interpolymermembran. Das Grundgerüst wird nach der sog. "paste method" aus 100 Teilen PVC-Pulver, 90 Teilen F-Monomer, 10 Teilen Divinylbenzol, 30 Teilen Diethylphthalat und Teil Benzoylperoxid durch Beschichten eines PVC-Netzes hergestellt. Als F-Monomer werden Styrol bei Kationenaustauschermembranen, Chlormethylstyrol, 4-Vinylpyridin oder 2-Methyl-5-vinylpyridin bei Anionenaustauschermembranen verwendet. Bei den Membranen der Firma Asahi Glass handelt es sich um quasihomogene Ionen austauschermembranen. Diese werden aus einem Styrol-Vorpolymerisat und einem Styrol/Butadien-Copolymeren nach Zusatz von Divinylbenzol auf einem PVC-Netz hergestellt. Die Funktionalisierung erfolgt entweder durch Sulfonierung (CMV) oder durch Chlormethylierung und anschließende Quaternisierung (AMV). Die folgende Tabelle enthält die technische Daten der oben genannten Austauschermembranen. Die Kationenaustauschermembranen sind stark sauer (-SO₃H) und liegen in der Na-Form vor, die Anionenaustauschermembranen sind stark basisch (-N⁺R₄) und liegen in der Cl-Form vor. Der elektrische Widerstand wurde mit 0.5 n NaCl-Lösung bei 25 °C bestimmt.

5	SELEMION ^R	Typ	Elektr.	Berstwiderst.	Dicke
			Widerst.	[Ω cm ²]	[kg cm ⁻²]
CMV	kationenpermeabel	2.0-3.5	3-5	0.13-0.15	
AMV	anionenpermeabel	1.5-3.0	2-5	0.11-0.15	

10

15	NEOSEPTA ^R	Typ	Elektr.	Berstwiderst.	Dicke
			Widerst.	[Ω cm ²]	[kg cm ⁻²]
20	CI-25T	kationenpermeabel	2.0-3.0	3.0-4.0	0.15-0.17
	CMS	kationenpermeabel	1.5-2.5	3-4	0.14-0.17
	CMX	kationenpermeabel	2.5-3.5	5-6	0.17-0.19
	CM-2	kationenpermeabel	2.0-3.0	3.0-3.5	0.13-0.16
	AMX	anionenpermeabel	2.5-3.5	4.5-5.5	0.16-0.18
	ACM	anionenpermeabel	4.0-5.0	2-3	0.11-0.13
	AFN	anionenpermeabel	0.4-1.5	2-3.5	0.15-0.20
	AM-3	anionenpermeabel	3.0-4.0	3.0-3.5	0.13-0.16
	ACH-45T	anionenpermeabel	2.0-2.7	3.5-4.5	0.14-0.20
25	ACS	anionenpermeabel	2.0-2.5	3-5	0.15-0.20

CMX und AMX sind mechanisch verstärkt, AFN ist Fouling resistant und ACH-45T ist bei hohen pH-Werten einsetzbar.

30 Bei der SELEMION^R AMP handelt es sich um eine besonders alkalistabile Membran und bei der SELEMION^R AMF um eine Fouling resistente.

Als bipolare Membranen können Lamine zweier ionenselektiver Filme entgegengesetzter Polarität verwendet werden, die durch Zusammenlegen handelsüblicher Kationen- und Anionenaustauschermembranen erhältlich sind, oder funktionalisierte Kompositfilme mit kationen- und anionen-selektiven Eigenschaften beiderseits der Membran. Zu deren Herstellung wird auf den Artikel "Development of Bipolar Membranes" von B. Bauer, F.J. Gerner und H. Strathmann in Desalination, 68, 279-292, 1988, verwiesen.

In einigen Fällen kann es zweckdienlich sein, aus den Prozeßwässern vor deren Aufarbeitung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, d.h. vor deren Einleitung in die Elektrodialyse-Zellen EDZ1, diejenigen Metallionen elektrolytisch zu entfernen, die mit dem Chelatbildungsmittel einen Komplex bilden können und 40 dadurch das Verfahrensergebnis beeinträchtigen würden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann es sich hierbei um Nickel-, Chrom-, Kupfer- oder andere Metallionen handeln.

Entsprechend dem Anwendungsfall kann es zweckdienlich sein, nach der Abtrennung des ladungsneutralen Chelatbildungsmittels die verbleibende Lösung vor deren Einleitung in das Abwasser durch eine zweite Elektrodialyse-Zelle EDZ2 zuleiten, die abwechselnd mit Anionen- und Kationenaustauschermembranen ausgestattet ist, um noch vorhandene Ionen zu entfernen. Ebenso ist es möglich, vor der Abtrennung des Chelatbildungsmittels die aus den Kammern K₃ der Elektrodialyse-Zellen EDZ1 erhaltene Flüssigkeit zur weiteren Abtrennung von Ionen in die Elektrodialyse-Zelle EDZ2 einzuleiten. Figur 5 zeigt eine solche Elektrodialyse-Zelle EDZ2. Sie enthält die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), Anionenaustauschermembranen (AM), Kationenaustauschermembranen (KM) und Kammern K₁, wobei n Werte zwischen 1 50 und 100 einnehmen kann. Bevorzugt werden Zellen mit Werten für n zwischen 2 und 10.

A-K₁-KM-K₂-(AM-K₃-KM-K₂-)n AM-K₃-KM-K₄-K

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit werden die Elektrodialyse-Zellen EDZ2 bevorzugt mit Stromdichten zwischen 5 und 30 mA/cm² betrieben.

Das in der Elektrodialyse-Zelle EDZ1 vorgereinigte Prozeßwasser wird in die Kammern K₃ der 55 Elektrodialyse-Zelle EDZ2 gemäß Figur 5 geleitet und daraus, nach Anlegen einer Potentialdifferenz, über die Anionenaustauschermembranen die Anionen und über die Kationenaustauschermembranen die Kationen entfernt. Aus den Kammern K₃ der Elektrodialyse-Zelle EDZ2 wird dann entweder gereinigtes oder mit dem ladungsneutralen Chelatbildungsmittel angereichertes Prozeßwasser entnommen, aus dem entweder über

übliche Trennverfahren das Chelatbildungsmittel isoliert werden kann, oder das dem Abwasser oder erneut dem Prozeß zugeführt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit die Möglichkeit, gegebenenfalls in Verbindung mit weiteren Verfahrensschritten, wie z.B. der elektrolytischen Vorreinigung und/oder der elektrodialytischen

- 5 Nachreinigung, aus Prozeßwässern kontinuierlich Chelatbildungsmittel zu entfernen und zu gewinnen und das Prozeßwasser so zu reinigen, daß es entweder direkt in das Abwasser abgegeben oder erneut in den Prozeß rückgeführt werden kann.

10 Ansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung und Gewinnung von Chelatbildungsmitteln aus Prozeßwässern durch Protonierung der deprotonierten, als Anionen vorliegenden Chelatbildungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das das Chelatbildungsmittel enthaltende Prozeßwasser in eine Elektrodialyse-Zelle EDZ1 geleitet wird, an die eine Potentialdifferenz angelegt ist und die abwechselnd mit bipolaren Membranen und Anionenaustauschermembranen und/oder Kationenaustauschermembranen ausgerüstet ist und deren Anodenraum durch eine Kationen- und deren Kathodenraum durch eine Anionenaustauschermembran begrenzt wird, daß das Chelatbildungsmittel in seine ladungsneutrale, protonierte Form übergeführt wird, daß die hierfür erforderlichen Protonen über bipolare Membranen durch Elektrodialyse erzeugt werden, und daß der erforderliche pH-Wert durch eine pH-gesteuerte Spannungsregelung über die bipolaren Membranen justiert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das als Anion vorliegende Chelatbildungsmittel vor der Protonierung über eine Anionenaustauschermembran durch Elektrodialyse aus dem Prozeßwasser abgetrennt und in eine Kammer, begrenzt durch eine bipolare Membran und durch die Anionenaustauschermembran, übergeführt wird.
- 20 3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Prozeßwasser Kationen durch Elektrodialyse über eine Kationenaustauschermembran entfernt werden.
- 25 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodialyse-Zelle EDZ1 mit einer Stromdichte von 1 bis 150 mA/cm², bevorzugt von 2 bis 20 mA/cm² betrieben wird.
- 30 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Prozeßwasser vor dessen Einleitung in die Elektrodialyse-Zelle EDZ1 diejenigen Metallionen elektrolytisch entfernt werden, die mit dem Chelatbildungsmittel einen Komplex bilden können.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Prozeßwasser Nickel- und/oder Chrom- und/oder Kupferionen elektrolytisch entfernt werden.
- 40 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Chelatbildungsmittel aus verbrauchten Metallbeschichtungsbädern, bevorzugt aus Bädern der Kupfer- oder der Chrom- oder der Nickelbeschichtung, abgetrennt und gewonnen werden.
- 45 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Chelatbildungsmittel aus Bädern abgetrennt und gewonnen werden, die die Oxidationsprodukte der Reduktionsmittel Formaldehyd, Glycolaldehyd oder Glyoxal enthalten.
- 50 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Chelatbildungsmittel Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA), Nitritotriessigsäure (NTA), Iminodisessigsäure oder Cyclohexandiamintetraessigsäure abgetrennt und gewonnen wird.
- 55 10. Elektrodialyse-Zelle EDZ1 zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), bipolaren Membranen (BM), Anionenaustauschermembranen (AM), Kationenaustauschermembranen (KM) und Kammern (K_i) aufweist, wobei die anionenselektive Schicht der bipolaren Membranen der Anode zugewandt ist und n Werte von 1 bis 100, bevorzugt von 2 bis 10, bedeuten.
- 50 A-K₁-KM-K₂-(BM-K₃-AM-K₄-KM-K₅-)-_n BM-K₆-AM-K₇ K
- 55 11. Elektrodialyse-Zelle EDZ1 zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K), bipolaren Membranen (BM), Anionenaustauschermembran (AM), Kationenaustauschermembranen (KM) und Kammern (K_i) aufweist, wobei die anionenselektive Schicht der bipolaren Membranen der Anode zugewandt ist und n Werte von 1 bis 100, bevorzugt von 2 bis 10, bedeuten.
- 55 A-K₁-KM-K₂-(BM-K₃-KM-K₄-)-_n BM-K₅-AM-K₆-K
- 55 12. Elektrodialyse-Zelle EDZ1 zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgende Anordnung von Anode (A), Kathode (K),

bipolaren Membranen (BM), Anionenaustauschermembranen (AM), Kationenaustauschermembran (KM) und Kammern (K_i) aufweist, wobei die anionenselektive Schicht der bipolaren Membranen der Anode zugewandt ist und n Werte von 1 bis 100, bevorzugt von 2 bis 10, bedeuten.

$A-K_1-KM-K_2-(BM-K_3-AM-K_4)_n$ BM- K_5 -AM- K_6 -K

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

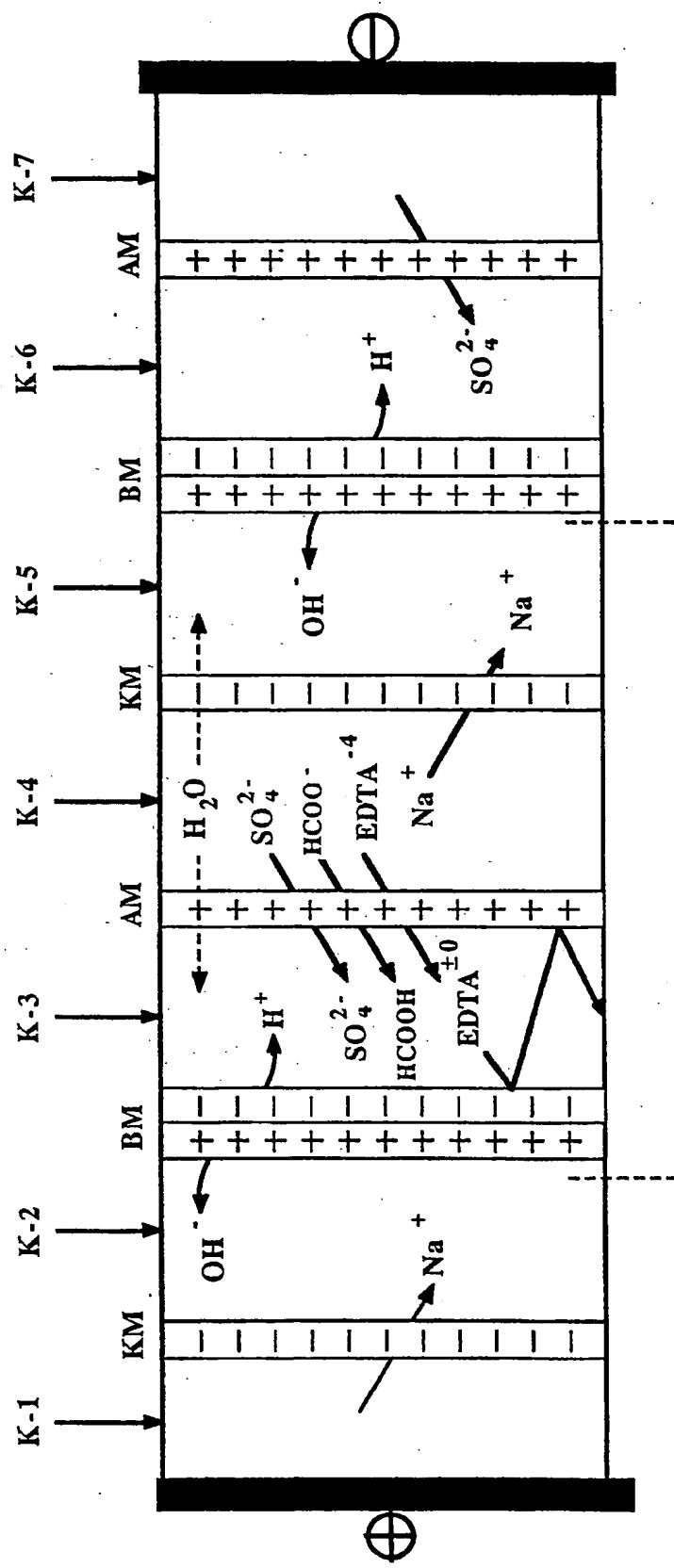
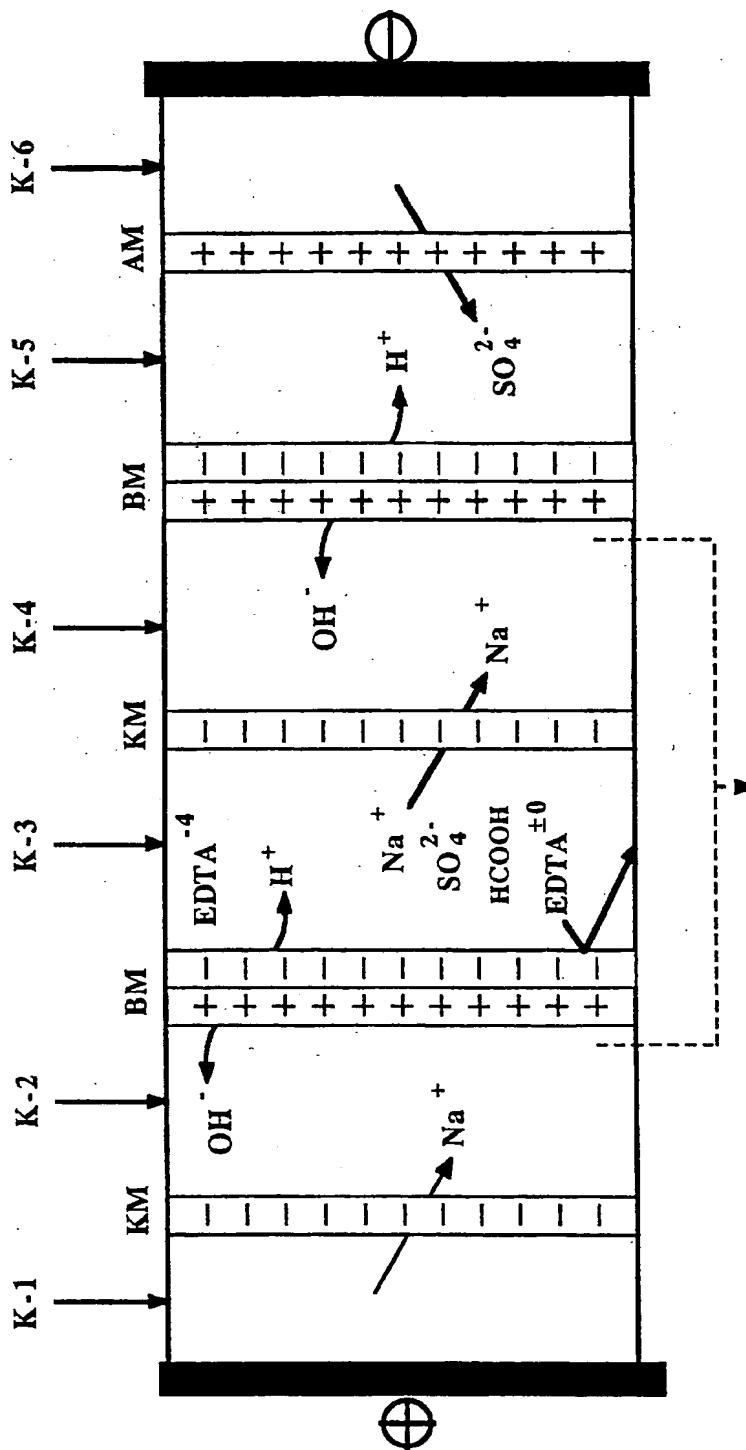


Fig. 1:

n Zellpaare



n Zellpaare

Fig. 2:

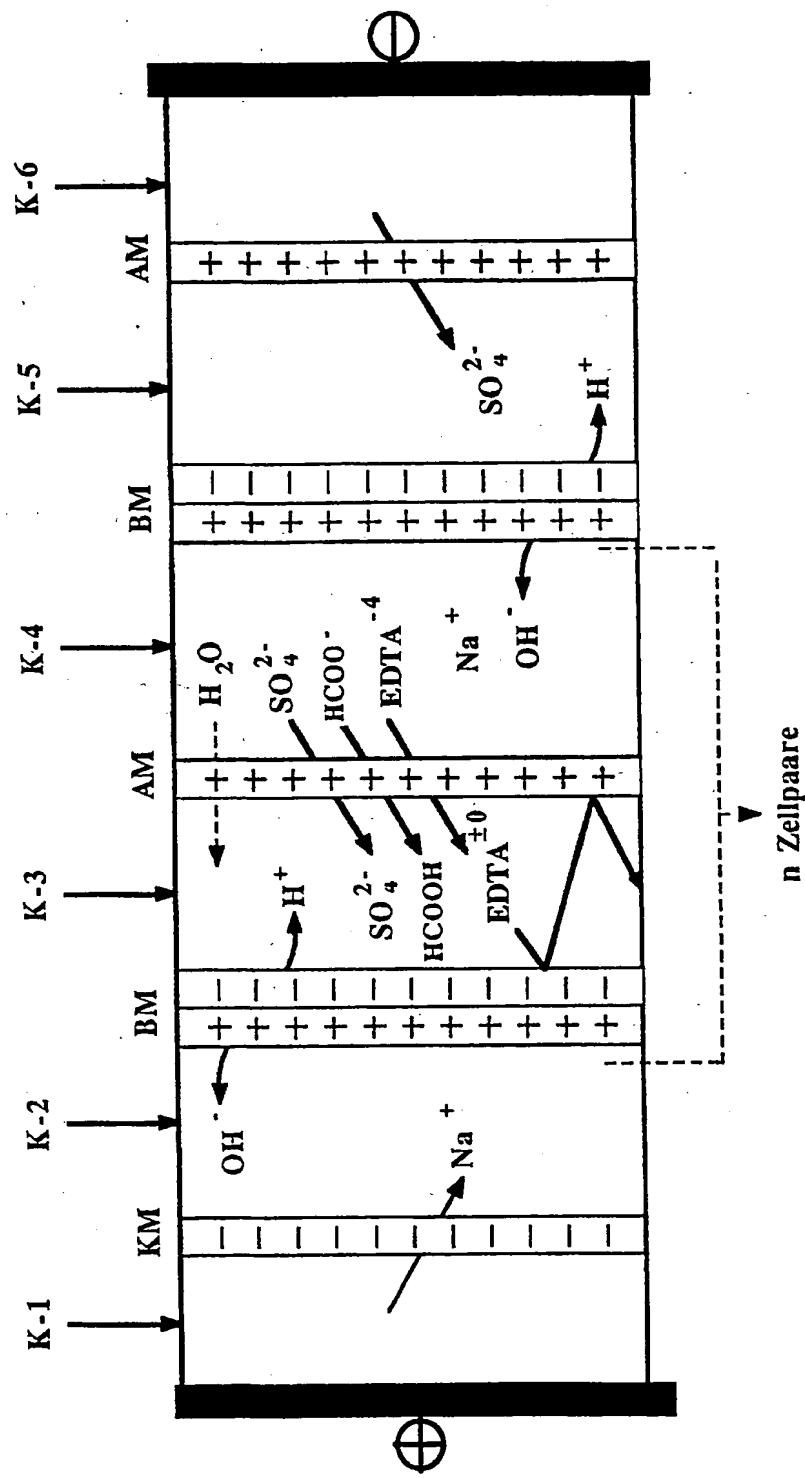


Fig. 3:

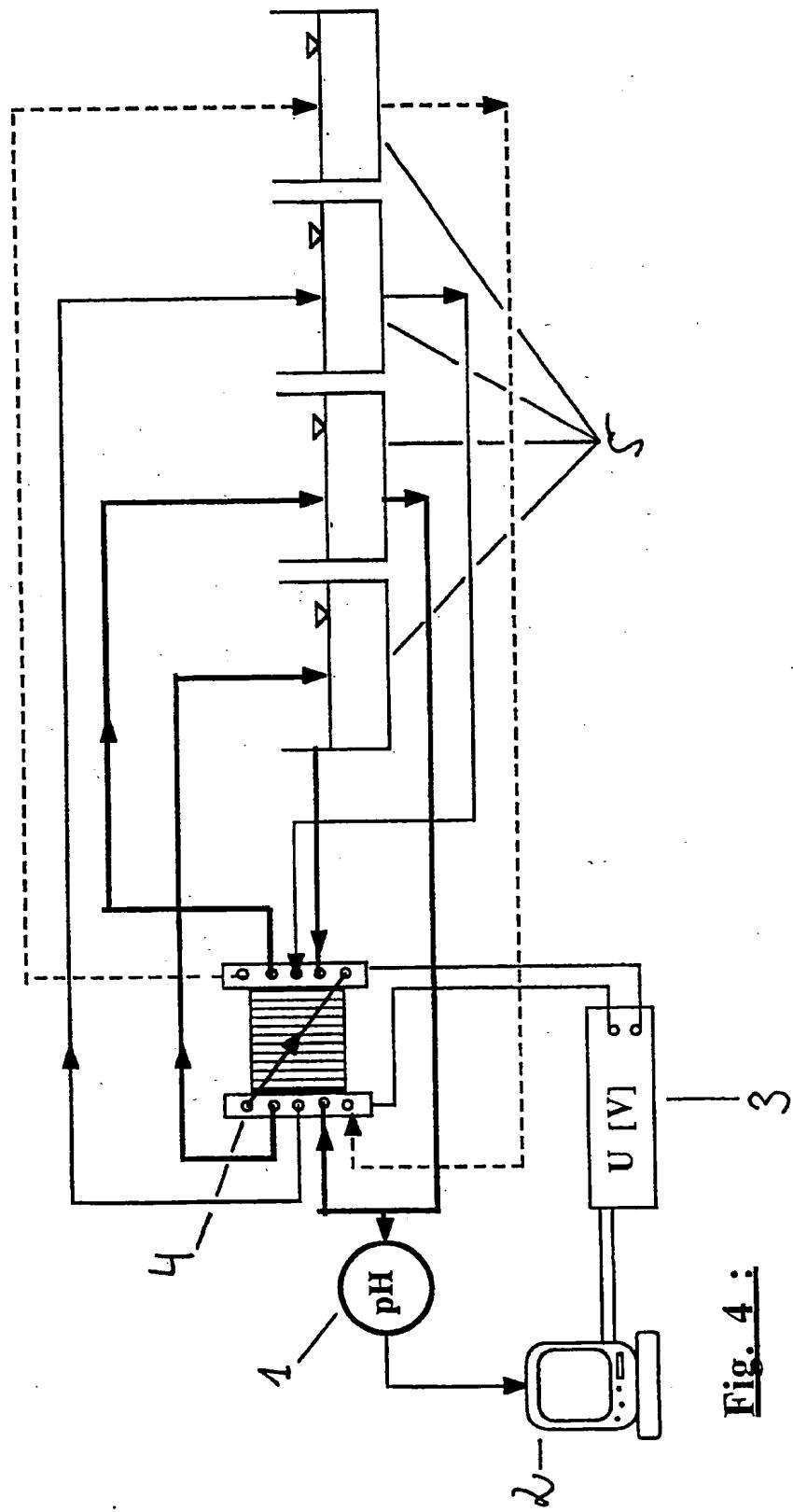


Fig. 4.:

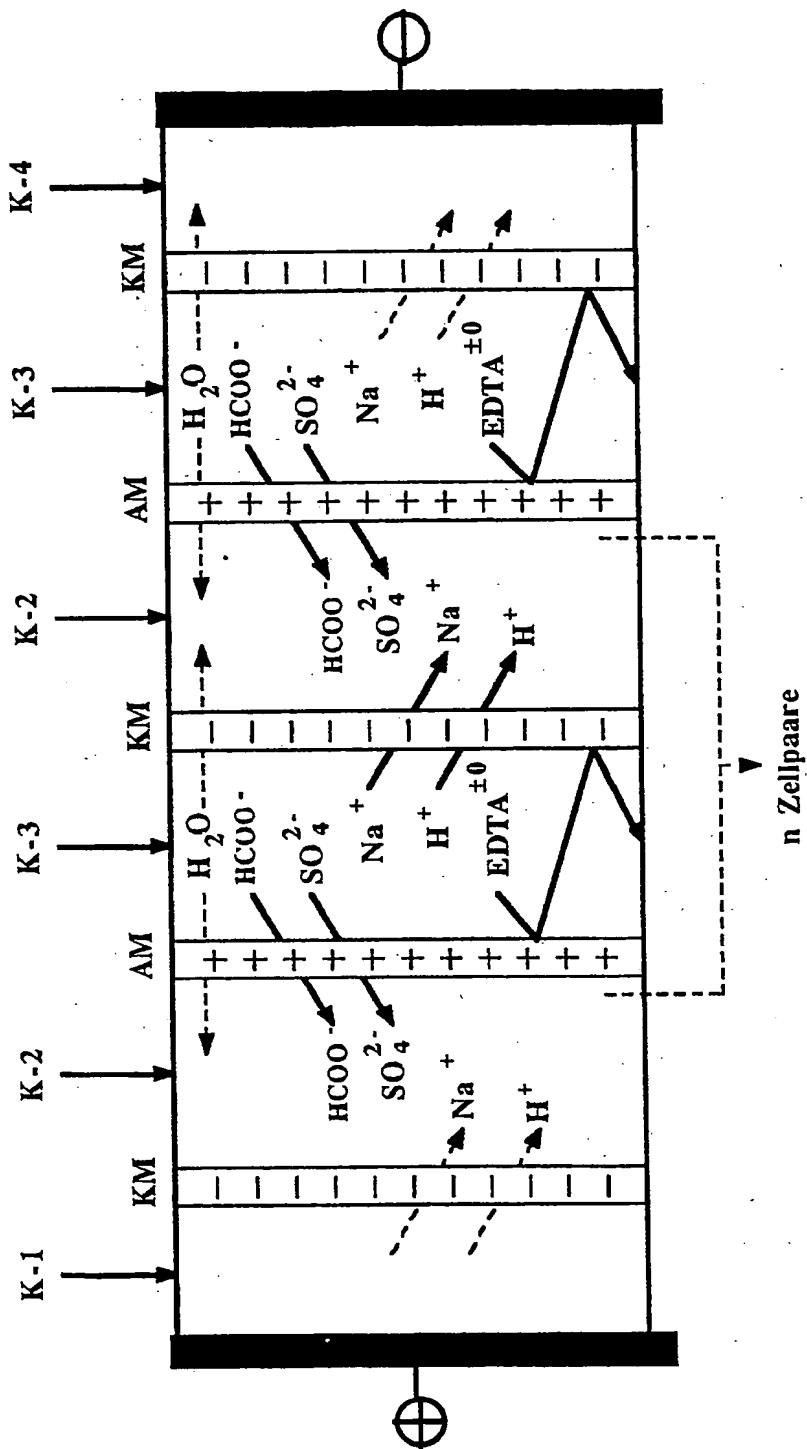


Fig. 5: